

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-053381

(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.Cl.

C07C 29/04

C07C 31/12

C23F 11/18

(21)Application number : 06-190512

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 12.08.1994

(72)Inventor : HATTORI AKIYUKI  
NAKAMURA KAZUHIRO  
WASHIYAMA TOMOHIRO  
ARAI SHOJI

## (54) PRODUCTION OF TERTIARY ALCOHOL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a process capable of producing the subject compound in highly active state in high selectivity using a small amount of a homogeneous catalyst and an inexpensive apparatus by subjecting an olefin to hydration reaction by using a specific catalyst in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  and sulfolane.

**CONSTITUTION:** This compound is obtained by subjecting an olefin to hydration using a catalyst consisting of a polymer soluble in sulfolane, water and/or the olefin and containing a sulfone group (preferably, polyvinylsulfonic acid or polystyrenesulfonic acid) in the presence of a copper ion and sulfolane preferably at 30-100° C under the pressure at which the olefin exists as a liquid. Further, the weight-average molecular weight of the polymer of the catalyst is preferably 1000-30000. The hydration reaction is preferably carried out in a stainless steel-made manufacturing apparatus by a counter current-multistage continuous operation. Further, isobutene is preferable as the olefin and tert-butanol is obtained as the objective compound in this case.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3572364

[Date of registration]

09.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\*.NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the tertiary alcohol characterized by making into a catalyst the meltable polymer which has a sulfonic group, and carrying out the hydration reaction of the olefin to a sulfolane, water, and/or an olefin under existence of a copper ion and a sulfolane.

[Claim 2] The manufacturing method of the tertiary alcohol according to claim 1 with which the polymer which has a sulfonic group is characterized by being polystyrene sulfonate or a polyvinyl sulfonic acid.

[Claim 3] The manufacturing method of the tertiary alcohol according to claim 1 or 2 characterized by for an olefin being isobutene and tertiary alcohol being a tert-butanol.

[Claim 4] The manufacturing method of tertiary alcohol given in the term of either claim 1 characterized by the facility quality of the material which carries out the hydration reaction of the olefin and manufactures alcohol being stainless steel thru/or claim 3.

---

[Translation done.]

## \*NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing tertiary alcohol industrially by the hydration reaction of an olefin, by making into a catalyst the polymer meltable to a sulfolane, water, and/or an olefin which has a sulfonic group.

[0002] Tertiary alcohol is used as heavy chemicals or a solvent, and also it is important as various industrial raw materials, for example, the tert-butanol is used in large quantities as methyl tert-butyl ether or a raw material of methyl-methacrylate manufacture.

[0003]

[Description of the Prior Art] Conventionally, an acid catalyst is usually used for the process which carries out the hydration reaction of the olefin and manufactures tertiary alcohol. As for the manufacturing method using this acid catalyst, the heterogeneous catalyst method and the homogeneous catalyst method are learned.

[0004] The technique of using strong acid nature ion exchange resin, a zeolite (JP,63-156736,A), etc. for a catalyst as a heterogeneous catalyst method is indicated. These heterogeneous catalyst method has low activity, and in order to increase hydration activity, the method of making an organic acid (JP,50-32116,A) and a sulfolane (JP,55-81825,A) live together is used. However, by the approach using an organic acid, since the generated alcohol forms organic-acid ester easily, that a separation recovery process is newly needed etc. cannot avoid complicated-ization of a process easily. Moreover, although a hydration reaction rate increases and the selectivity to tertiary alcohol also improves by the approach of making a sulfolane living together, if it carries out from a industrial viewpoint, it cannot be said yet that catalytic activity is enough.

[0005] On the other hand, as a homogeneous catalyst method, two, a sulfuric-acid method and a heteropolyacid method, are known.

[0006] A sulfuric-acid method is an approach of using a sulfuric-acid water solution 50 to 65%. By this approach, the dimer, trimer, or polymer of an olefin carries out a byproduction, and also when an olefin is the mixture of isobutene and n-butene, the problem n-butene reacts and the sec-butanol which is secondary alcohol carries out [ a problem ] a byproduction arises, for example. Furthermore, a sulfuric-acid method has the fault for which the corrosion of equipment must use an expensive ingredient industrially violently.

[0007] A heteropolyacid method is the approach of using heteropolyacid water solutions, such as a tungstophosphoric acid and molybdophosphoric acid, as a homogeneity solution (JP,55-62031,A). It has the advantage that a heteropolyacid method has the quite large hydration reaction rate of an olefin, and there is no corrosion of the equipment quality of the material. However, the heteropolyacid is expensive and a problem is in the stability under hydration reaction conditions. Moreover, in order to obtain a still bigger hydration reaction rate from a industrial viewpoint, when reaction temperature is raised, when an olefin is the mixture of isobutene and n-butene, like a sulfuric-acid method, a sec-butanol carries out a byproduction and there is a problem that the tertiary alcohol of a high grade is not obtained, for example.

[0008] The technique using the polymer which has the technique (JP,55-51028,A) and sulfonic group using the Para toluenesulfonic acid which is an organic sulfonic acid as an approach of avoiding the fault of a sulfuric-acid method is indicated. If the polymer which has these organic sulfonic acids and sulfonic groups is used, the problem which the impurity accepted by the sulfuric-acid method carries out [ a problem ] a byproduction, or 2 - a trimer generate will be solved. However, if reaction temperature is raised using an organic sulfonic acid, for example, Para toluenesulfonic acid, in order to obtain a industrial hydration reaction rate, bad, the corrosion of a reactor will become intense like a sulfuric-acid method, and the thermal stability of Para toluenesulfonic acid will not escape the fault which must use an expensive ingredient industrially.

[0009] Although thermal instability like Para toluenesulfonic acid will be improved on the other hand if the polymer which has a sulfonic group, for example, polystyrene sulfonate, is used, a industrial still bigger hydration reaction rate is required. For this reason, the attempt (Journal of Molecular Catalysis, 37 (1982) 75-92) which uses a sulfolane for the system which makes polystyrene sulfonate a catalyst occurs. However, the hydration reaction conditions currently indicated here are very mild, and widely different from industrial conditions. Then, in

order to obtain a industrial hydration reaction rate, when reaction temperature is raised, the corrosion of equipment takes place too and an expensive ingredient is industrially needed. That is, under the elevated temperature which obtains a required hydration reaction rate industrially, since corrosive [ of the polymer which has the sulfonic group which is a catalyst ] is very strong, the common stainless steel as an equipment ingredient cannot be used, but lining of expensive Hastelloy B and C, a tantalum or glass, porcelain enamel, etc. is needed.

[0010] For this reason, in the process which deals with the corrosive large acid catalyst of the polymer which has a sulfuric acid, an organic sulfonic acid, and a sulfonic group, the approach of using a certain kind of corrosion inhibitor is proposed for corrosion prevention of the metallic material of equipment. For example, the method of making a heteropolyacid (JP,59-193836,A, JP,59-200769,A), a molybdic acid or its salt (JP,61-293939,A), a vanadium oxide, banazin san, or its salt (JP,61-293940,A) live together as corrosion inhibitor is indicated. However, the method of making these well-known corrosion inhibitor live together was not what corrosion inhibitor is returned, there is a problem of effectiveness not being discovered, and it can not necessarily be satisfied with the bottom of the reducing atmosphere to which solubility with much [ the corrosion prevention effectiveness of corrosion inhibitor ] amount used which is not enough deposits while in use low, and which deals with a certain kind of organic compound of.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is offering the approach of this invention's being made in view of the aforementioned conventional technique, and the purpose's being equipment which consists of a cheap metallic material using the acid catalyst of a homogeneous system, hydrating an olefin high activity and in high selection, and manufacturing tertiary alcohol economically.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons examined wholeheartedly the approach of carrying out the hydration reaction of the olefin and manufacturing tertiary alcohol, in order to solve the above-mentioned technical problem. Consequently, when the copper ion and the sulfolane were made to live together in a hydration reaction system by making into a catalyst the polymer meltable to a sulfolane, water, and/or an olefin which has a sulfonic group, hydration reaction activity improves remarkably, tertiary alcohol can be efficiently manufactured to high yield, and it finds out that the equipment which a moreover very high corrosion prevention operation is acquired, and consists of a cheap metallic material can be used, and came to complete this invention.

[0013] That is, it is the manufacturing method of the tertiary alcohol characterized by for this invention making a catalyst the meltable polymer which has a sulfonic group, and carrying out the hydration reaction of the olefin to a sulfolane, water, and/or an olefin under existence of a copper ion and a sulfolane.

[0014] This invention is explained further below at a detail.

[0015] The polymer which has the sulfonic group used as a catalyst in this invention will not be especially limited, if it is the macromolecule polymer meltable to a sulfolane, water, and/or an olefin which has a sulfonic group. For example, a polyvinyl sulfonic acid, a poly methylvinyl sulfonic acid, polystyrene sulfonate, polyvinyl toluenesulfonic acid, etc. are mentioned. A polyvinyl sulfonic acid and polystyrene sulfonate are [ among these ] desirable.

[0016] Although especially the weight average molecular weight of these polymers is not limited, it is 1,000-30,000 preferably [ it is desirable and ] to 500-50,000, and a pan because of improvement in hydration reaction activity.

[0017] In the approach of this invention, although especially the concentration in the case of using these polymers as an acid catalyst is not limited, it is 20 - 60 % of the weight still more preferably [ it is desirable as concentration in a catalyst solution, and ] from 5 % of the weight or more to saturation solubility because of improvement in hydration reaction activity.

[0018] A copper ion is made to live together in the system of reaction in the approach of this invention for the corrosion prevention of the metallic material of equipment. That the raw material of the copper ion used should just be what dissolves in a catalyst solution and serves as a copper ion, although it does not limit especially, univalent [ , such as a copper sulfate, a copper nitrate, copper acetate, a copper chloride, copper carbonate, phosphoric acid copper, oxalic acid copper, and copper oxide, ], divalent copper salt, metal copper, etc. are mentioned, for example. These may be used independently, and may mix and use two or more kinds. Moreover, you may add in a direct catalyst solution and may mix as a water solution. Although especially the addition of the raw material of a copper ion is not limited, when economical efficiency is taken into consideration, 0.001 - 5% of the weight of the range is desirable as copper ion concentration in a catalyst solution.

[0019] A sulfolane is made to live together as a solvent in this hydration reaction system in the approach of this invention. Although especially the addition of a sulfolane is not limited, 0.1-20 mols are 0.5-10 mols still more preferably preferably to one mol of olefins of a raw material because of improvement in hydration reaction activity.

[0020] In this system of reaction, a sulfolane carries out the mixed dissolution with the water which exists in a system, and accelerates a hydration reaction rate remarkably. Although especially the amount of the water used into this system is not limited, it is 3-15 mols still more preferably 1-30 mols preferably to one mol of olefins of a raw material because of improvement in hydration reaction activity.

[0021] Although the olefin used as a raw material of this invention is not limited that what is necessary is [ especially ] just the olefin which can manufacture tertiary alcohol, they are isobutene, alpha methyl styrene, isoprenes, and/or those mixture preferably. The tertiary alcohol (it is a tert-butanol when isobutene is used as a raw material) which corresponds from these raw materials is obtained.

[0022] These olefins may contain inactive hydrocarbon mixture in the hydration reaction. For example, isobutene may be mixture which contains the saturation or unsaturated hydrocarbon of a carbon number 4, such as 1-butene, a cis-2-butene, a trans-2-butene, n-butane, and an isobutane, at a rate of arbitration. Moreover, alpha methyl styrene may contain aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, and cumene. So-called SUPENTO BB obtained after removing a butadiene from the fraction of a carbon number 4 among byproduction C4 fraction of the fluidized-catalytic-cracking reaction of the petroleum with which isobutene is contained, the contact dehydrogenation fraction of n-butane, and a naphtha-cracking product as an example to which these olefins contain an inactive hydrocarbon in a hydration reaction is mentioned.

[0023] In the hydration reaction of this invention, as long as it is required, an organic solvent and other additives may be used further. As an organic solvent, an inactive solvent, for example, dioxane, an acetone, toluene, etc. may be added to the sulfolane and water which are a catalyst, an olefin, and a solvent, and if needed, even if it adds the tertiary alcohol which is a product, it does not interfere.

[0024] Although especially the hydration reaction temperature of this invention is not limited, 10-120 degrees C is preferably carried out at 30-100 degrees C still more preferably for improvement in the equilibrium conversion of the hydration reaction of an olefin, and a hydration reaction rate.

[0025] In this invention, an olefin is supplied to the system of reaction with a gas or a liquid. Although especially reaction pressure is not limited, it is usually ordinary pressure - 30KG, and the reaction pressure in which an olefin exists as a liquid in consideration of the hydration reaction rate of an olefin is desirable still more preferably. In this case, as long as it is required, a pressure may be controlled using inert gas, such as nitrogen, an argon, and carbon dioxide gas.

[0026] As an operation gestalt of this invention, any, such as a churning mold reactor, and an external cycloid type reactor, a tower type reactor, a tubular type reactor, may be used, and any of a batch process, a half-batch process, and continuous system are sufficient. When high purity and high productivity are taken into consideration on the basis of a high invert ratio of an olefin, counterflow multistage continuous system actuation is desirable.

[0027] In this invention, the facility quality of the material which carries out the hydration reaction of the olefin and manufactures alcohol is good at stainless steel, such as austenitic stainless steel of the general-purpose and comparatively cheap metallic material 304, for example, SUS, and SUS316 grade, and ferritic stainless steel containing the chromium of SUS444 grade. Although a special and expensive metallic material, for example, titanium, a tantalum, Hastelloy B, Hastelloy C, Monel, etc. can be used, of course, the aforementioned stainless steel is enough.

[0028] In this invention, separation of the catalytic liquid after a reaction and the tertiary alcohol of a resultant can be carried out by well-known actuation of filtration by two-phase separation and the demarcation membrane, distillation, etc., and becomes reusable [ catalytic liquid ].

[0029] According to this invention, since the hydration reaction rate of an olefin can be improved remarkably, tertiary alcohol can be efficiently manufactured to high yield in the small amount of catalysts. Moreover, since the very high anticorrosive effectiveness is acquired, the usual stainless steel also becomes usable as an equipment ingredient, and tertiary alcohol can be manufactured economically.

[0030]

[Example] Although an example is used for below and this invention is further explained to it at a detail, these examples do not show the outline of this invention and this invention is not limited to these examples. 40 % of the weight [ of polystyrene sulfonate ] (molecular weight Mw:10,000), 45 % of the weight [ of sulfolanes ], 50ml [ of polystyrene sulfonate solutions which consist of 15 % of the weight of water ], and isobutene 3g, 1-butene 2.7g, and 64.3mg of copper-sulfate 5 hydrates were taught to 1100ml glass autoclave of examples, and the hydration reaction of the 70 degrees C was carried out to it for 10 minutes.

[0031] The amount of 4.7 mols and water of the amount of sulfolanes to one mol of olefins of a raw material at this time is ten mols, and the copper ion concentration in a catalyst solution is 0.025 % of the weight.

[0032] Using dimethoxyethane as internal standard matter, mosquito nature soda neutralized and the gas chromatography analyzed the resultant. Consequently, 2.52g generated (63.6% of isobutene invert ratios), and by-products, such as a sec-butanol (SBA), a JIISO butene, and a TORIISO butene, were not detected, but the tert-butanol (TBA) of the selectivity of TBA was 100%.

[0033] Moreover, the test piece (SUS316, a dimension : 0.3cm in 1.5cm long, 3.0cm wide, thickness) was put in in the system of reaction, and although the same reaction was repeated 20 times and carried out, in a test piece front face, change was not seen at all.

[0034] It reacted like the example 1 except having not added example of comparison 1 copper-sulfate 5 hydrate. Consequently, TBA generated 2.50g (63.1% of isobutene invert ratios), and by-products, such as SBA, a JIISO butene, and a TORIISO butene, were not detected, but TBA selectivity was 100%.

[0035] Moreover, like the example 1, the test piece (quality of the material : 0.3cm in SUS316, 1.5cm of dimension:length, 3.0cm wide, thickness) was put in in the system of reaction, and when the same reaction was repeated 5 times and carried out, black general corrosion was seen in the test piece front face.

[0036] It reacted like the example 1 using 50ml of polystyrene sulfonate water solutions which consist of 40 % of the weight (molecular-weight Mw:10,000) of example of comparison 2 polystyrene sulfonate, and 60 % of the weight of water except having not added copper-sulfate 5 hydrate. Consequently, TBA generated 0.38g (9.6% of isobutene invert ratios), and by-products, such as SBA, a JIISO butene, and a TORIISO butene, were not detected, but TBA selectivity was 100%.

[0037] 40 % of the weight [ of polystyrene sulfonate ] (molecular weight 10,000), 45 % of the weight [ of sulfolanes ], 50ml [ of polystyrene sulfonate solutions which consist of 15 % of the weight of water ], and isobutene 7g, 1-butene 13g, TBA5.5g, and 64.3mg of copper-sulfate 5 hydrates were taught to 2100ml glass autoclave of examples, and the hydration reaction of the 70 degrees C was carried out to it for 10 minutes.

[0038] The amount of two mols and water of the amount of sulfolanes to one mol of olefins of a raw material at this time is 4.4 mols, and the copper ion concentration to a catalyst solution is 0.025 % of the weight.

[0039] Consequently, TBA newly in addition to TBA of \*\*\*\* generated 5.63g (60.9% of isobutene invert ratios), and by-products, such as SBA, a JIISO butene, and a TORIISO butene, were not detected, but TBA selectivity was 100%.

[0040] It reacted like the example 2 using 50ml of polystyrene sulfonate water solutions which consist of 40 % of the weight (molecular weight 10,000) of example of comparison 3 polystyrene sulfonate, and 60 % of the weight of water except having not added copper-sulfate 5 hydrate. Consequently, TBA newly in addition to TBA of \*\*\*\* generated 2.28g (24.7% of isobutene invert ratios), and by-products, such as SBA, a JIISO butene, and a TORIISO butene, were not detected, but TBA selectivity was 100%.

[0041] 40 % of the weight (molecular weight 10,000) of polystyrene sulfonate, 45 % of the weight of sulfolanes, 50ml of polystyrene sulfonate solutions which consist of 15 % of the weight of water, 71.3mg (copper-ion concentration in a catalyst solution: 0.03 % of the weight) of copper-sulfate 5 hydrates, and a test piece (quality of the material : 0.3cm in SUS316, 1.5cm of dimension:length, 3.0cm wide, thickness) be put into 1100ml glass autoclave of examples of reference and corrosion trial be carried out under stirring at 80 degrees C for 14 days. Consequently, as for the test piece front face, change was not accepted at all, but the corrosion rate was 0.003mm/year.

[0042] The corrosion trial was carried out on the completely same conditions as the example 1 of reference except having not put in example disulfuric acid copper of reference 5 hydrate. Consequently, the test piece front face became black, complete corrosion was accepted, and the corrosion rate was 0.11mm/year.

[0043] The corrosion trial was carried out on the completely same conditions as the example 1 of reference using the polystyrene sulfonate solution which consists of 40 % of the weight (molecular weight 10,000) of example of reference 3 polystyrene sulfonate, and 60 % of the weight of water except having not put in copper-sulfate 5 hydrate. Consequently, the test piece front face became black, complete corrosion was accepted, and the corrosion rate was 0.32mm/year.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, by making into a catalyst the meltable polymer which has a sulfonic group, and carrying out the hydration reaction of the olefin to a sulfolane, water, and/or an olefin under a copper ion and sulfolane existence, a hydration reaction rate can be improved remarkably and tertiary alcohol can be efficiently manufactured to high yield in the small amount of catalysts. Furthermore, the very high anticorrosive effectiveness would be acquired, the usual stainless steel will also become usable as an equipment ingredient, and tertiary alcohol can be manufactured economically.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53381

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 29/04		9155-4H		
31/12		9155-4H		
C 2 3 F 11/18		8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-190512

(22) 出願日 平成6年(1994)8月12日

(71) 出願人 000003300

京ソ一株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 服部 晃幸

三重県員弁郡東員町城山2丁目29-20

(72) 発明者 中村 和宏

三重県四日市市あかつき台5丁目12-18

(72) 発明者 鷗山 友寛

三重県四日市市別名6丁目9番30号

(72) 発明者 荒井 昭治

三重県四日市市羽津3527 岡下社宅B-101

(54) 【発明の名称】 第3級アルコールの製造法

(57) 【要約】

【目的】 均一系の酸触媒を用い、安価な金属材料からなる装置で高活性かつ高選択的にオレフィン进行水和し、経済的に第3級アルコールを製造する方法を提供する。

【構成】 スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒とし、銅イオンとスルホランの存在下、オレフィン进行水和反応する第3級アルコールの製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒とし、銅イオンとスルホランの存在下、オレフィンを水和反応することを特徴とする第 3 級アルコールの製造法。

【請求項 2】 スルホン酸基を有する重合体が、ポリスチレンスルホン酸、又はポリビニルスルホン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の第 3 級アルコールの製造法。

【請求項 3】 オレフィンがイソブテンであり、第 3 級アルコールが *tert*-ブタノールであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の第 3 級アルコールの製造法。

【請求項 4】 オレフィンを水和反応しアルコールを製造する設備材質がステンレス鋼であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかの項に記載の第 3 級アルコールの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒として、オレフィンの水和反応により工業的に第 3 級アルコールを製造する方法に関する。

【0002】 第 3 級アルコールは工業薬品や溶剤として用いられるほか、種々の工業原料として重要であり、例えば、*tert*-ブタノールはメチル-*tert*-ブチルエーテルやメタクリル酸メチル製造の原料として大量に使用されている。

## 【0003】

【従来の技術】 従来、オレフィンを水和反応し第 3 級アルコールを製造するプロセスには、通常、酸触媒が用いられる。この酸触媒を用いる製造法は不均一系触媒法と均一系触媒法が知られている。

【0004】 不均一系触媒法としては強酸性イオン交換樹脂やゼオライト（特開昭 63-156736 号公報）等を触媒に用いる技術が開示されている。これら不均一系触媒法は活性が低く、水和活性を増大させるため有機酸（特開昭 50-32116 号公報）やスルホラン（特開昭 55-81825 号公報）を共存させる方法が用いられる。しかしながら有機酸を用いる方法では、生成したアルコールが容易に有機酸エステルを形成するため、分離回収工程が新たに必要となる等、プロセスの複雑化は避け難い。またスルホランを共存させる方法では、水和反応速度が増し第 3 級アルコールへの選択性も向上するが、工業的な観点からすればまだ触媒活性は十分とは言えない。

【0005】 一方、均一系触媒法としては硫酸法及びヘテロポリ酸法の二つが知られている。

【0006】 硫酸法は 50～65% 硫酸水溶液を用いる方法である。この方法ではオレフィンの二量体、三量体

あるいはポリマーが副生するほか、例えば、オレフィンがイソブテンと *n*-ブテンの混合物である場合には、*n*-ブテンが反応し第 2 級アルコールである *sec*-ブタノールが副生する問題が生ずる。さらに硫酸法は装置の腐食が激しく工業的には高価な材料を使用しなければならない欠点を有する。

【0007】 ヘテロポリ酸法はリンタングステン酸及びリンモリブデン酸等のヘテロポリ酸水溶液を均一溶液として使用する方法である（特開昭 55-62031 号公報）。ヘテロポリ酸法はオレフィンの水和反応速度がかなり大きく、装置材質の腐食が無いという利点を有する。しかしながらヘテロポリ酸は高価であり、水和反応条件下における安定性に問題がある。また工業的な観点から更に大きな水和反応速度を得るため反応温度を高めると、例えば、オレフィンがイソブテンと *n*-ブテンの混合物である場合には、硫酸法と同様に、*sec*-ブタノールが副生し、高純度の第 3 級アルコールが得られないという問題がある。

【0008】 硫酸法の欠点を回避する方法として、有機スルホン酸であるパラトルエンスルホン酸を用いる技術（特開昭 55-51028 号公報）及びスルホン酸基を有する重合体を用いる技術が開示されている。これらの有機スルホン酸やスルホン酸基を有する重合体を用いると、硫酸法で認められる不純物が副生したり 2～3 量体が生成する問題が解消される。しかしながら有機スルホン酸、例えば、パラトルエンスルホン酸を用い、工業的な水和反応速度を得るために反応温度を高めると、パラトルエンスルホン酸の熱安定性が悪く、また硫酸法と同様に反応装置の腐食が激しくなり、工業的には高価な材料を使用しなければならない欠点は免れない。

【0009】 一方、スルホン酸基を有する重合体、例えば、ポリスチレンスルホン酸を用いるとパラトルエンスルホン酸のような熱的な不安定性は改良されるが、工業的にはさらに大きな水和反応速度が必要である。このため、ポリスチレンスルホン酸を触媒とする系にスルホランを使用する試み（*Journal of Molecular Catalysis*, 37 (1982) 75-92）がある。しかしながらここで開示されている水和反応条件は極めてマイルドであり、工業的な条件からかけ離れている。そこで工業的な水和反応速度を得るため、反応温度を高めると、やはり装置の腐食が起こり、工業的には高価な材料が必要となる。すなわち工業的に必要な水和反応速度を得る高温下では、触媒であるスルホン酸基を有する重合体の腐食性が極めて強いため、装置材料として一般的なステンレス鋼は使用できず、高価なハステロイ B、C、タンタル又はガラスや珪瑯等のライニングが必要となる。

【0010】 このため硫酸、有機スルホン酸及びスルホン酸基を有する重合体等の腐蝕性の大きい酸触媒を取り扱うプロセスにおいては、装置の金属材料の腐蝕防止の



ため、ある種の腐蝕防止剤を使用する方法が提案されている。例えば、腐蝕防止剤としてヘテロポリ酸（特開昭 59-193836号公報、特開昭 59-200769号公報）、モリブデン酸又はその塩（特開昭 61-293939号公報）、酸化バナジウム、バナジウム酸又はその塩（特開昭 61-293940号公報）を共存させる方法が開示されている。しかしながらこれら公知の腐蝕防止剤を共存させる方法は、腐蝕防止剤の腐蝕防止効果が十分でない、使用量が多い、溶解度が低く使用中に析出する、ある種の有機化合物を取り扱う還元性雰囲気下では腐蝕防止剤が還元され効果が発現されない等の問題があり、必ずしも満足できるものではなかった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、均一系の酸触媒を用い、安価な金属材料からなる装置で、高活性かつ高選択的にオレフィンと水和し、経済的に第3級アルコールを製造する方法を提供することである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために、オレフィンと水和反応して第3級アルコールを製造する方法について鋭意検討を行った。その結果、スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒として、水和反応系に銅イオンとスルホランを共存させると、著しく水和反応活性が向上し、効率的にかつ高収率に第3級アルコールを製造でき、しかも、極めて高い防食作用が得られ安価な金属材料からなる装置が使用できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明はスルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒とし、銅イオンとスルホランの存在下、オレフィンを水和反応することを特徴とする第3級アルコールの製造法である。

【0014】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0015】本発明において触媒として使用するスルホン酸基を有する重合体は、スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する高分子重合体であれば、特に限定するものではない。例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリメチルビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルトルエンスルホン酸等が挙げられる。これらのうち、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

【0016】これらの重合体の重量平均分子量は特に限定するものではないが、水和反応活性の向上のため、好ましくは500～50,000、さらに好ましくは1,000～30,000である。

【0017】本発明の方法において、これらの重合体を酸触媒として使用する場合の濃度は特に限定するものではないが、水和反応活性の向上のため、触媒溶液中の濃

度として好ましくは5重量%以上から飽和溶解度まで、さらに好ましくは20～60重量%である。

【0018】本発明の方法において、装置の金属材料の腐食防止のため、反応系に銅イオンを共存させる。使用される銅イオンの原料は触媒溶液中で溶解し銅イオンとなるものであれば良く、特に限定するものではないが、例えば、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化銅、炭酸銅、磷酸銅、シュウ酸銅、酸化銅等の1価、2価の銅塩、及び金属銅等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また直接触媒溶液に添加しても良いし、水溶液として混合しても良い。銅イオンの原料の添加量は特に限定するものではないが、経済性を考慮すると、触媒溶液中の銅イオン濃度として0.001～5重量%の範囲が好ましい。

【0019】本発明の方法において、本水と反応系に溶媒としてスルホランを共存させる。スルホランの添加量は特に限定するものではないが、水和反応活性の向上のため、原料のオレフィン1モルに対して、好ましくは0.1～20モル、さらに好ましくは0.5～10モルである。

【0020】本反応系において、スルホランは系中に存在する水と混合溶解し、水和反応速度を著しく加速する。本系中に使用される水の量は、特に限定するものではないが、水和反応活性の向上のため、原料のオレフィン1モルに対して、好ましくは1～30モル、さらに好ましくは3～15モルである。

【0021】本発明の原料として用いられるオレフィンは、第3級アルコールを製造できるオレフィンであれば良く特に限定するものではないが、好ましくはイソブテン、 $\alpha$ -メチルスチレン、イソブレン及び／又はそれらの混合物である。これらの原料から対応する第3級アルコール（例えばイソブテンを原料とした場合、tert-ブタノール）が得られる。

【0022】これらのオレフィンは水和反応に不活性な炭化水素混合物を含んでいても良い。例えばイソブテンは、1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン、n-ブタン、イソブタン等の炭素数4の飽和あるいは不飽和炭化水素を任意の割合で含む混合物であって良い。また $\alpha$ -メチルスチレンは、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、キュメン等の芳香族炭化水素類を含んでいても良い。これらのオレフィンが水和反応に不活性な炭化水素を含む例としては、イソブテンが含まれる石油の流動接触分解反応の副生C4留分、n-ブタンの接触脱水素留分、ナフサ分解生成物のうち炭素数4の留分よりブタジエンを除去した後得られる、いわゆるスベントBB等が挙げられる。

【0023】本発明の水和反応において、必要ならば、更に有機溶媒やその他の添加剤を使用しても良い。有機溶媒として、触媒、オレフィン、溶媒であるスルホラン及び水に対して不活性な溶媒、例えば、ジオキサン、ア

セトン、トルエン等を添加しても良く、必要に応じて、生成物である第3級アルコールを添加しても差し支えない。

【0024】本発明の水和反応温度は特に限定するものではないが、オレフィンの水和反応の平衡転化率及び水和水和反応速度の向上のため、好ましくは10~120℃、さらに好ましくは30~100℃で実施される。

【0025】本発明において、オレフィンは気体又は液体で反応系に供給される。反応圧力は特に限定するものではないが、通常常圧~30KGであり、さらに好ましくは、オレフィンの水和反応速度を考慮して、オレフィンが液体として存在する反応圧力が望ましい。この場合、必要ならば窒素、アルゴン、炭酸ガス等の不活性ガスを使用して圧力をコントロールしても良い。

【0026】本発明の実施形態としては、攪拌型反応器や、外部循環型反応器、塔型反応器、管型反応器等のいずれを使用しても良いし、また回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。オレフィンの高転化率のもとに、高い純度、高い生産性を考慮すると、向流多段連続式操作が望ましい。

【0027】本発明において、オレフィンを水和反応しアルコールを製造する設備材質は、汎用で比較的安価な金属材料、例えばSUS304、SUS316等のオーステナイト系ステンレス鋼や、SUS444等のクロムを含有するフェライト系ステンレス鋼等のステンレス鋼で良い。特殊で高価な金属材料、例えば、チタン、タンタル、ハステロイB、ハステロイC、モネル等も勿論使用できるが、前記のステンレス鋼で充分である。

【0028】本発明において、反応後の触媒液と反応生成物の第3級アルコールの分離は、二相分離、分離膜によるろ過、蒸留等の公知の操作により実施でき、触媒液の再利用が可能となる。

【0029】本発明によれば、オレフィンの水和反応速度を著しく向上する事ができるので、少ない触媒量で効率的に、かつ高収率に第3級アルコールを製造することができる。また、極めて高い防蝕効果が得られるので、通常のスチレンス鋼でも装置材料として使用可能となり、経済的に第3級アルコールを製造できる。

#### 【0030】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

100mlガラス製オートクレープに、ポリスチレンスルホン酸(分子量Mw:10,000)40重量%、スルホラン45重量%、水15重量%からなるポリスチレンスルホン酸溶液50ml、イソブテン3g、1-ブテン2.7g、硫酸銅5水和物64.3mgを仕込み、70℃、10分間水和水和反応させた。

【0031】このときの、原料のオレフィン1モルに対するスルホラン量は4.7モル、水の量は10モルであり、触媒溶液中の銅イオン濃度は0.025重量%である。

【0032】反応生成物は、内部標準物質としてジメトキシエタンを用い、カ性ソーダで中和し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、tert-ブタノール(TBA)が2.52gが生成し(イソブテン転化率63.6%)、sec-ブタノール(SBA)、ジイソブテン、トリイソブテン等の副生物は検出されず、TBAの選択率は100%であった。

【0033】また、反応系内にテストピース(SUS316、寸法:縦1.5cm、横3.0cm、厚さ0.3cm)を入れて、同様の反応を20回繰り返し実施したが、テストピース表面には全く変化がみられなかった。

#### 【0034】比較例1

硫酸銅5水和物を添加しなかった以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、TBAが2.50g生成し(イソブテン転化率63.1%)、SBA、ジイソブテン、トリイソブテン等の副生物は検出されず、TBA選択率は100%であった。

【0035】また実施例1と同様に、反応系内にテストピース(材質:SUS316、寸法:縦1.5cm、横3.0cm、厚さ0.3cm)を入れて、同様の反応を5回繰り返し実施したところ、テストピース表面には黒色の全面腐食がみられた。

#### 【0036】比較例2

ポリスチレンスルホン酸(分子量Mw:10,000)40重量%、水60重量%からなるポリスチレンスルホン酸水溶液50mlを用い、硫酸銅5水和物を添加しなかった以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、TBAが0.38g生成し(イソブテン転化率9.6%)、SBA、ジイソブテン、トリイソブテン等の副生物は検出されず、TBA選択率は100%であった。

#### 【0037】実施例2

100mlガラス製オートクレープに、ポリスチレンスルホン酸(分子量10,000)40重量%、スルホラン45重量%、水15重量%からなるポリスチレンスルホン酸溶液50ml、イソブテン7g、1-ブテン13g、TBA5.5g、硫酸銅5水和物64.3mgを仕込み、70℃、10分間水和水和反応させた。

【0038】このときの、原料のオレフィン1モルに対するスルホラン量は2モル、水の量は4.4モルであり、触媒溶液に対する銅イオン濃度は0.025重量%である。

【0039】その結果、TBAが仕込のTBA以外に新たに5.63g生成し(イソブテン転化率60.9%)、SBA、ジイソブテン、トリイソブテン等の副生物は検出されず、TBA選択率は100%であった。

#### 【0040】比較例3

ポリスチレンスルホン酸（分子量 10,000）40 重量%、水 60 重量%からなるポリスチレンスルホン酸水溶液 50 ml を用い、硫酸銅 5 水和物を添加しなかった以外は、実施例 2 と同様に反応を行った。その結果、TBA が仕込の TBA 以外に新たに 2.28 g 生成し（イソブテン転化率 24.7%）、SBA、ジイソブテン、トリイソブテン等の副生物は検出されず、TBA 選択率は 100% であった。

【0041】参考例 1

100 ml ガラス製オートクレーブに、ポリスチレンスルホン酸（分子量 10,000）40 重量%、スルホラン 45 重量%、水 15 重量%からなるポリスチレンスルホン酸溶液 50 ml、硫酸銅 5 水和物 71.3 mg（触媒溶液中の銅イオン濃度：0.03 重量%）、及びテストピース（材質：SUS316、寸法：縦 1.5 cm、横 3.0 cm、厚さ 0.3 cm）を入れ、14 日間、80℃で攪拌下に腐蝕試験を実施した。その結果、テストピース表面は全く変化が認められず、腐蝕速度は 0.003 mm/年であった。

【0042】参考例 2

硫酸銅 5 水和物を入れなかった以外は参考例 1 と全く同

一の条件で腐蝕試験を実施した。その結果、テストピース表面は黒くなり全面腐蝕が認められ、腐蝕速度は 0.11 mm/年であった。

【0043】参考例 3

ポリスチレンスルホン酸（分子量 10,000）40 重量%、水 60 重量%からなるポリスチレンスルホン酸溶液を用い、硫酸銅 5 水和物を入れなかった以外は参考例 1 と全く同一の条件で腐蝕試験を実施した。その結果、テストピース表面は黒くなり全面腐蝕が認められ、腐蝕速度は 0.32 mm/年であった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、スルホラン、水及び／又はオレフィンに可溶な、スルホン酸基を有する重合体を触媒とし、銅イオンとスルホラン存在下、オレフィンを水和反応させることにより、著しく水和反応速度を向上する事ができ、少ない触媒量で効率的に、かつ高収率に第 3 級アルコールを製造することができる。さらに、極めて高い防蝕効果が得られ、通常のスチレンス鋼でも装置材料として使用可能となり、経済的に第 3 級アルコールを製造できることになった。